

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-297578

(43)公開日 平成11年(1999)10月29日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

H 0 1 G 9/058

C 0 1 B 31/00

F I

H 0 1 G 9/00

C 0 1 B 31/00

3 0 1 A

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平10-98701

(22)出願日 平成10年(1998)4月10日

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 奥山 公平

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72)発明者 平原 聡

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74)代理人 弁理士 長谷川 暁司

(54)【発明の名称】 電気二重層キャパシター

(57)【要約】

【課題】 エネルギー密度が高く、かつ繰り返し安定性に優れた電気二重層キャパシターを提供する。

【解決手段】 非水系電解液を用いた電気二重層キャパシターにおいて、正極が、該電解液中での自然電位が、 $Li/Li^+$ を対極とした場合、0.5V以上2.6V以下である炭素質物質からなる分極性電極であり、負極が、金属リチウム、リチウムを含有する合金、リチウムイオンが可逆的に吸蔵、脱離する物質に予めリチウムイオンを吸蔵させた物質から選ばれる少なくとも一つ以上の物質からなることを特徴とする電気二重層キャパシター。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 非水系電解液を用いた電気二重層キャパシターにおいて、正極が、該電解液中での自然電位が、 $Li/Li^+$  を対極として、0.5V以上2.6V以下である炭素質物質からなる分極性電極であり、負極が、金属リチウム、リチウムを含有する合金及びリチウムイオンが可逆的に吸蔵、脱離しうる物質に予めリチウムイオンを吸蔵させた物質から選ばれる少なくとも一つ以上の物質からなることを特徴とする電気二重層キャパシター。

【請求項 2】 非水系電解液がリチウム塩を0.3～2.7モル/リットル含むものである請求項 1 記載の電気二重層キャパシター。

【請求項 3】 正極の分極性電極体にアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属から選ばれる一つ以上の物質を含有することにより、自然電位が調整されている請求項 1 又は 2 のいずれか記載の電気二重層キャパシター

【請求項 4】 正極の分極性電極体にリチウムを含有することにより自然電位が調整されている請求項 1 又は 2 のいずれか記載の電気二重層キャパシター

【請求項 5】 該リチウムイオンが可逆的に吸蔵、脱離しうる物質が、炭素質物質である請求項 1 乃至 4 のいずれか記載の電気二重層キャパシター。

【請求項 6】 負極に用いるリチウムイオンが可逆的に吸蔵、脱離しうる物質中のリチウムイオンの吸蔵量を  $a$  [クーロン/g]、該物質の最大のリチウムイオンの吸蔵量を  $b$  [クーロン/g]、正極の単極の静電容量

[F] と充放電後の電位差 [V] との積である電気量を  $c$  [クーロン/g]、及び負極の電極体中に予め吸蔵したリチウムイオン量を  $d$  [クーロン] とするとき、比率  $a/b$  は、0.20以上0.99以下、かつ比率  $c/d$  は、0.10以上0.70以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか記載の電気二重層キャパシター。

【請求項 7】 正極で用いられる炭素質物質が活性炭であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか記載の電気二重層キャパシター。

【請求項 8】 正極で用いられる活性炭が、炭素質物質を KOH 溶融塩中で加熱処理して得られたものであることを特徴とする請求項 7 記載の電気二重層キャパシター。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐電圧とエネルギー密度が大きく、耐久性に優れた電気二重層キャパシターに関する。

【0002】

【従来の技術】大電流で充放電できる電気二重層キャパシターは、電気自動車、補助電源等の用途に有望であ

る。そのために、エネルギー密度が高く、急速充放電が可能であり、高電圧印加時の耐久性及び充放電サイクル耐久性に優れた電気二重層キャパシターの実現が望まれている。キャパシターのセルに蓄積されるエネルギーは、 $1/2 \cdot C \cdot V^2$  で算出され、 $C$  はセル当たりの静電容量 (F)、 $V$  はセルに印加可能な電圧 (V) である。印加可能電圧  $V$  は、その値の二乗がエネルギーに反映されるため、エネルギー密度の向上にはキャパシターに印加する電圧 (耐電圧) を上げるの効果的であるが、大きな電圧では電解液の分解が起こることにより、内部抵抗の増加、静電容量の短時間での低下という問題があった。また、電気二重層キャパシターではその耐電圧が 2.5V にあるのが現状であり、電気二重層キャパシターをメモリーバックアップ電源として使用する際、半導体回路の駆動電圧は約 3.3V であるため、単セルを複数個直列に連結して使用しなければならず、単セル当たりの耐電圧を大きくすることが強く望まれていた。

【0003】これまでに、正極及び負極の両方に活性炭を主体とする分極性電極を使用する非水系電解液を用いた電気二重層キャパシターにおいて、正負側の電極、セパレータ、電解液、容器等を詳細に検討して単セル当たりの耐電圧の増加させることが試みられている。例えば、フェノール樹脂、石油コークス等を KOH 賦活して得られる活性炭を用いた電極を不活性雰囲気中で熱処理して耐久性を向上させる方法や、原料を選定した結果、フェノール樹脂、フラン樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂の場合に耐久性がわずかに向上したこと (特開平 8-162375 号公報)、キャパシターの集電体に多孔質アルミニウムを用いて耐久性向上を図る手法 (特開平 8-339941 号公報)、特開平 9-205041 号公報では、電解液に 2-メチルスルホランを溶媒の主体とする電解液を用いた耐電圧の向上、特開平 9-23219 号公報では、活性炭粉末を含む分極性電極材料にステンレス鋼繊維の集電体が混在状態で組み合わせたものを正極としたキャパシター等が提案されているが、これらの電気二重層キャパシター耐電圧は 2.5～3.3V 程度であり不十分であった。

【0004】一方、耐電圧を 3.5V 以上にする手法として、特開平 8-107048 号公報では、非水系電解液を用いた電気二重層キャパシターにおいて、正極が活性炭を主体とする分極性電極、負極をリチウムをイオン化した状態で吸蔵、脱離しうる炭素質材料に化学的手法または電気化学的手法で予めリチウムを吸蔵させた炭素質材料を主体とする電極とすることにより、耐電圧が約 4V となる電気二重層キャパシターが提案されている。該キャパシターには 2 種類の電極が使用されており、それぞれ吸着または吸蔵するイオンが限定されている。すなわち、正極は分極性電極であり、アニオンを吸着、脱着し、負極は非分極性電極であり、リチウムイオンのみを吸蔵、脱離できる。該キャパシターの負極側の電位は金

属リチウムに近い電位領域 ( $0.05\text{V} \sim 0.20\text{V}$  対  $\text{Li}/\text{Li}'$ ) となるため、充電前にすでに正極 (分極性電極) と負極の間には、約  $3\text{V}$  の電位差が存在する。したがって、電解液の分解電圧付近まで充電した場合、正負極の電位差は  $4.3\text{V}$  となり、この電位差が該キャパシターの耐電圧 (約  $4\text{V}$ ) となる。また、負極が非分極性電極であるためセル当たりの静電容量  $C$  (F) は、従来の両極に分極性電極を用いたキャパシターの約  $2$  倍となる。

#### 【0005】

【発明を解決しようとする課題】しかしながら、特開平 8-107048 号公報の方法では、耐電圧は高いものの、高エネルギー密度化、高電圧印加時の耐久性及び充放電サイクル耐久性に対しては不十分なものであった。前述のエネルギー密度 ( $E = 1/2 \cdot C \cdot V^2$ ) を算出する際の、静電容量  $C$  [F] は、両極に分極性電極を用いた場合の約  $2$  倍となるが、印加可能電圧  $V$  は、正極の充電前 (約  $3\text{V}$  対  $\text{Li}/\text{Li}'$ ) と充電後 (約  $4.3\text{V}$  対  $\text{Li}/\text{Li}'$ ) の電位変化に該当し、約  $1.3\text{V}$  となるため両極に分極性電極を用いたキャパシターの場合の  $1/2$  以下となる。従って、キャパシターの放電の電位にもよるが、特開平 8-107048 号公報のキャパシターでは、従来の両極に分極性電極を用いたキャパシターの場合より、そのエネルギー密度は同等またはそれ以下になる。

【0006】また、特開平 8-107048 号公報のキャパシターは、正極の自然電位 (約  $3\text{V}$ ) 以下まで放電することによりエネルギー密度を増加させることも可能であるが、正極の自然電位以下ではキャパシタとして働くというよりは電池として働くことになり、酸化還元反応が伴うため、耐久性、放電電流密度等に問題があり好ましくない。すなわち、正極が活性炭を主体とする分極性電極、負極をリチウムをイオン化した状態で吸蔵、脱離する炭素材料等を用いた非分極性電極とした電気二重層キャパシターの場合、印加可能電圧  $V$  を増加することが好ましい。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは、上記の課題を検討すべく鋭意検討した結果、非水系電解液を用いた電気二重層キャパシターにおいて、正極電極体に、該電解液中での自然電位が通常の炭素質物質 (約  $3\text{V}$  対  $\text{Li}/\text{Li}'$ ) より低いものを用いて印加可能電圧  $V$  を増加させることにより、高エネルギー密度かつ耐久性に優れた電気二重層キャパシターが得られることを見出し本発明に到達した。すなわち、本発明の目的は、耐電圧が約  $4\text{V}$  で、高電圧印加時の耐久性及び充放電耐久性に優れ、かつエネルギー密度の大きい電気二重層キャパシターを提供することであり、かかる目的は、非水系電解液を用いた電気二重層キャパシターにおいて、正極が、該電解液中での自然電位が、 $\text{Li}/\text{Li}'$  を対極とした場合、 $0.5\text{V}$  以上  $2.6\text{V}$  以下である炭素質物

質からなる分極性電極であり、負極が、金属リチウム、リチウムを含有する合金及びリチウムイオンが可逆的に吸蔵、脱離する物質に予めリチウムイオンを吸蔵させた物質から選ばれる少なくとも一つ以上の物質とすることにより容易に達成される。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の最大の特徴は、正極が、該電解液中での自然電位が、 $\text{Li}/\text{Li}'$  を対極とした場合、 $0.5\text{V}$  以上  $2.6\text{V}$  以下である炭素質物質からなる分極性電極であり、負極が、金属リチウム、リチウムを含有する合金及びリチウムイオンが可逆的に吸蔵、脱離する物質に予めリチウムイオンを吸蔵させた物質から選ばれる少なくとも一つ以上の物質とすることにより、エネルギー密度、かつ、高電圧印加時の耐久性及び充放電耐久性が大幅に改善する点にある。

【0009】具体的には、本発明は、非水系電解液を用いた電気二重層キャパシターにおいて、正極が、該電解液中での自然電位が、 $\text{Li}/\text{Li}'$  を対極とした場合、 $0.5\text{V}$  以上  $2.6\text{V}$  以下である炭素質物質からなる分極性電極であり、その炭素質物質は、好ましくは活性炭を主体とするものである。正極の炭素質物質の該電解液中の自然電位を下げる方法としては、該電極体中にリチウム等のアルカリ金属、アルカリ土類金属または希土類金属を含有させるとよい。また、負極は、金属リチウム、リチウム-アルミニウム合金、リチウムを含有したウッド合金等のリチウムを含有する合金及びリチウムイオンが可逆的に吸蔵、脱離する物質に予めリチウムイオンを吸蔵させた物質から選ばれる少なくとも一つ以上の物質を用いる。特に、リチウムイオンが可逆的に吸蔵、脱離する物質として、黒鉛、樹脂炭化物、ピッチ炭化物等の炭素質物質が好適である。また、該キャパシターに使用される非水系電解液にはリチウム塩を含むものを用いる。

【0010】正極の充電前の自然電位を  $0.5\text{V} \sim 2.6\text{V}$  (対  $\text{Li}/\text{Li}'$ ) に調節することにより、例えば、キャパシターに  $4.3\text{V}$  の電圧を印加すると、前述の印加可能電圧  $V$  は、 $1.7\text{V} \sim 2.8\text{V}$  付近となり、自然電位を調節しない場合 (約  $1.3\text{V}$ ) より増加するため、そのエネルギー密度は大幅に増大する。すなわちエネルギー密度は印加可能電圧の  $2$  乗に比例するので  $(1.7)^2 / (1.3)^2 \approx 1.7$  倍から  $(2.6)^2 / (1.3)^2 \approx 4.6$  倍とすることができる。また、正極の充電後の電位を電解液の分解電位 ( $4.3\text{V} \sim 4.5\text{V}$  対  $\text{Li}/\text{Li}'$ ) より少しさげて、 $4.0 \sim 4.2\text{V}$  付近にすることにより、エネルギー密度は若干低下するものの、電解液の分解抑制による高電圧印加時の耐久性及び充放電耐久性を大幅に改善することができる。

【0011】本発明における正極の炭素質電極の自然電

位の測定は、通常の電気化学的手法を用いて行われる。非水系での電位測定は、水溶液での標準水素電極のような電位基準は厳密には定義されていないが、実際には、銀-塩化銀電極、白金電極、リチウム電極等の電極を用いて一般に広く行われている。本発明においても同様な方法で測定可能である。

【0012】本発明で用いる正極の分極性電極体を使用される炭素質物質だけでは、自然電位が0.5V以上2.6V以下(対Li/Li<sup>+</sup>)の範囲にならないため、何らかの調節が必要となる。炭素質電極の自然電位を0.5V以上2.6V以下(対Li/Li<sup>+</sup>)に調節する手法は特に限定するものではないが、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属から選ばれる少なくとも一つ以上の物質を、電気化学的手法、化学的手法、物理的手法等により電極体に添加することが好ましい。例えば、簡便な方法の一つとして、アルカリ金属からリチウムを選んだ場合、金属リチウムまたはリチウムを含む物質からなるリチウム含有電極、炭素質物質を主とする電極、セパレータ及び非水系電解液で構成される電気化学セルにおいて、リチウム含有電極と炭素質電極を短絡またはリチウム含有電極を対極、炭素質電極を作用極として充電することにより炭素質電極中にリチウムを簡単に導入することができる。導入されたりチウム等はキャパシタとして用いられている場合には流出していかないので何回もくり返し使用できる。リチウムを含む物質としては、特に限定するものではないが、例えば、リチウムを含む黒鉛、樹脂の炭化物、ピッチ炭化物、コールタール炭化物、活性炭等の炭素、金属リチウム、リチウム-アルミニウム合金、リチウム-マグネシウム合金等のリチウムを含む合金、リチウム金属間化合物、リチウムを含むマンガン酸化物、コバルト酸化物、ニッケル酸化物、バナジウム酸化物等の複合酸化物、リチウムを含む硫化チタン、セレン化ニオブ、硫化モリブデン等のカルコゲナイトから選ばれる少なくとも一つ以上の物質を用いることが好ましい。卑な電位をもつ金属として、リチウム以外に、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属、イットリウム、ネオジウム等の希土類金属または、これらの金属を含む物質をリチウムの場合と同様に自然電位を下げる物質として用いてもよい。電極電位を下げて0.5V未満にすると、電解液の還元側での分解が起こる場合があり、エネルギー密度及び耐久性が低下する場合があり好ましくない。リチウムを電気化学的に導入して自然電位を0.5V以上2.6V以下(対Li/Li<sup>+</sup>)に調節した炭素質電極中のリチウム含有量は、炭素質の結晶構造、比表面積、表面性状等により一概には言えないが、0.01重量%～3重量%と微量であり、このリチウムの存在による電解液の分解反応等は実質的に起こらないといつてよい。

【0013】正極において、自然電位を調節する前の炭

素質は、電気二重層キャパシターを大容量とするために活性炭を用いるのが好ましい。活性炭の比表面積は大きすぎると嵩密度が低下してエネルギー密度が低下するので、窒素吸着法によるBET法により求めた比表面積は、300～3000m<sup>2</sup>/gが好ましく、さらに好ましくは300～2300m<sup>2</sup>/gである。活性炭の原料としては、植物系の木材、のこくず、ヤシ殻、パルプ廃液、化石燃料系の石炭、石油重質油、あるいはそれらを熱分解した石炭および石油系ピッチ、石油コークス、カーボンアエロゲル、タールピッチを紡糸した繊維、合成高分子、フェノール樹脂、フラン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、液晶高分子、プラスチック廃棄物、廃タイヤ等多種多用である。これらの原料を炭化後、賦活するが、賦活法は、ガス賦活と薬品賦活に大別される。ガス賦活法は、薬品賦活が化学的な活性化であるのに対して、物理的な活性化ともいわれ、炭化された原料を高温で水蒸気、炭酸ガス、酸素、その他の酸化ガスなどと接触反応させて、活性炭が得られる。薬品賦活法は、原料に賦活薬品を均等に含浸させて、不活性ガス雰囲気中で加熱し、薬品の脱水および酸化反応により活性炭を得る方法である。使用される薬品としては、塩化亜鉛、りん酸、りん酸ナトリウム、塩化カルシウム、硫化カリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、炭酸カルシウム等がある。活性炭の製法に関しては、上記に各種あげたが、特に問わない。活性炭の形状は、破碎、造粒、顆粒、繊維、フェルト、織物、シート状等各種の形状があるが、いずれも本発明に使用することができる。これらの活性炭のうち、KOHを用いた薬品賦活で得られる活性炭は、水蒸気賦活品と比べて容量が大きい傾向にあることから、特に好ましい。また、KOHを用いた薬品賦活して得た炭素質の場合、賦活前の原料種、賦活条件により300m<sup>2</sup>/gより小さい比表面積を示すものもあるが、これらのうち比較的高い静電容量を示すものも存在するため、これらも正極材料として使用できる。

【0014】賦活処理後の活性炭を、窒素、アルゴン、ヘリウム、キセノン等の不活性雰囲気下で、500～2500℃、好ましくは700～1500℃で熱処理し、不要な表面官能基を除去したり、炭素の結晶性を発達させて電子伝導性を増加させても良い。粒状の活性炭の場合、電極の嵩密度の向上、内部抵抗の低減という点で、平均粒子径は30μm以下が好ましい。

【0015】炭素質物質を主体とする分極性電極は、炭素質物質、導電剤とバインダー物質から構成される。分極性電極は、従来より知られている方法により成形することが可能である。例えば、炭素質物質とアセチレンブラックの混合物に、ポリテトラフルオロエチレンを添加・混合した後、プレス成形して得られる。また、炭素質

物質とピッチ、タール、フェノール樹脂等のバインダー物質を混合・成型した後、不活性雰囲気下で熱処理して焼結体が得られる。さらに、導電剤、バインダーを用いず、活性炭のみを焼結して分極性電極とすることも可能である。電極は、薄い塗布膜、シート状または板状の成形体、さらには複合物からなる板状成形体のいずれであっても良い。

【0016】分極性電極に用いられる導電剤として、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラック、天然黒鉛、熱膨張黒鉛、炭素繊維、酸化ルテニウム、酸化チタン、アルミニウム、ニッケル等の金属ファイバーからなる群より選ばれる少なくとも一種の導電剤が好ましい。少量で効果的に導電性が向上する点で、アセチレンブラック及びケッチェンブラックが特に好ましく、例えば、炭素質物質が活性炭の場合、活性炭との配合量は、活性炭の高密度により異なるが多すぎると活性炭の割合が減り容量が減少するため、活性炭の重量の5〜50%、特に10〜30%程度が好ましい。

【0017】バインダー物質としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、カルボキシメチルセルロース、フルオロオレフィン共重合体架橋ポリマー、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリイミド、石油ピッチ、石炭ピッチ、フェノール樹脂のうち少なくとも1種類以上用いるのが好ましい。集電体は電気化学的及び化学的に耐食性があればよく、特に限定するものではないが、例えば、正極ではステンレス、アルミニウム、チタン、タンタルがあり、負極では、ステンレス、ニッケル、銅等が好適に使用される。

【0018】電解液は非水系電解液とされ、また、電解液の電解質はカチオンがリチウムイオンであるリチウム塩を用いる。リチウム塩は、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_6\text{F}_5\text{SO}_3$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、等が例示され、特に、電気導電性と安定性という点から、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、及び $\text{LiSbF}_6$ がリチウム塩として好ましい。これらのリチウム塩の非水系電解液中の濃度は電気二重層キャパシタースの特性が十分引き出せるように、0.3〜2.7モル/リットルが好ましく、特に、0.7モル/リットル以上の濃度では、高い電気導電性が得られて好ましい。また、非水系電解液の溶媒は特に限定するものではないが、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、スルホラン、メチルスルホラン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、N-メチルオキサゾリジノン、ジメチルスルホキシド、及びトリメチルスルホキシドから選ばれる1種類以上からなる有機溶媒が好ましい。電気化学的及び化学的

安定性、電気伝導性に優れる点から、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、スルホラン、メチルスルホラン、 $\gamma$ -ブチロラクトンから選ばれる1種類以上の有機溶媒が特に好ましい。高い耐電圧が得られるように、非水系電解液中の水分は200ppm以下、さらには50ppm以下が好ましい。

【0019】負極の主材料は、リチウムイオンを可逆的に吸蔵（析出）、脱離する物質であればよく、卑な電位を示す点から、金属リチウム、リチウム-アルミニウム合金、リチウム-マグネシウム合金、ウッド合金等のリチウムを含有する合金、リチウムイオンが可逆的に吸蔵、脱離する物質に予めリチウムイオンを吸蔵させた物質から選ばれる少なくとも一つ以上の物質を用いる。リチウムイオンが可逆的に吸蔵、脱離する物質として、炭素質物質または二硫化チタン、二硫化モリブデン等の無機物が電気化学的安定性、導電性という点から好ましい。特に、リチウムイオン可逆的に吸蔵、脱離する炭素質物質は、金属リチウム及びリチウム-アルミニウム合金等のリチウム合金のように、リチウムイオンが吸蔵時に金属表面に析出（デンドライト生成）することがないため、サイクル特性に優れて好ましい。

【0020】リチウムイオンが可逆的に吸蔵、脱離する炭素質物質としては、石炭および石油系ピッチ・コークス、タールピッチを紡糸した繊維、カーボンアエロゲル、合成高分子、フェノール樹脂、フラン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、液晶高分子、木材、のこくず、ヤシ殻、パルプ廃液、コーヒー残さ、プラスチック廃棄物、廃タイヤ、易黒鉛化炭素原料等の不活性雰囲気下での熱処理物、天然黒鉛、人造黒鉛、メソカーボン黒鉛化物、及び黒鉛化微小繊維が使用できる。これらの炭素質物質の純度は99%以上が好ましい。また、酸化錫、金属錫、アルミニウム、酸化ルテニウム等の金属または金属酸化物を該炭素質物質に添加して、導電性及びリチウムの吸蔵・脱離の効率を向上させてもよい。

【0021】これらの炭素質物質のうち、石炭および石油系ピッチ・コークスの800℃〜1500℃で熱処理物、フェノール樹脂、フラン樹脂の800℃〜1300℃での熱処理物、メソカーボンの2300℃〜3000℃での黒鉛化物、人造黒鉛、及び天然黒鉛は、リチウムイオンの吸蔵量が大きく好ましい。特に、メソカーボン黒鉛化物及び人造黒鉛は、負極の充放電において、負極電位は、極めて卑な領域（0.05V〜0.20V対Li/Li<sup>+</sup>）で進行し、かつ電位変化は平坦となるため、耐電圧が安定し、特に好ましい。メソカーボン黒鉛化物及び人造黒鉛は、発達した結晶性を有し、X線回折で測定される面間隔 $d_{001}$ は、0.337 nm以下であり、結晶粒子のc軸方向のサイズ $L_c$ が20 nm以上である。

【0022】リチウムイオンが可逆的に吸蔵、脱離する炭素質物質は平均粒子径が $3\sim 40\ \mu\text{m}$ の粉末を用いる。この炭素質粉末を、ポリフッ化ビニリデン等のバインダー物質を0.5重量%から10重量%添加して、混合・成型することにより、内部抵抗が小さい負極が得られる。リチウムイオンが可逆的に吸蔵、脱離する炭素質物質へ予めリチウムを吸蔵させる方法は電気化学的手法または化学的手法のいずれを問わないが、例えば、次のような方法がある。リチウム塩を含む電解液中に、該炭素質物質を成型した電極を作用極、金属リチウムを対極として充電する、または、炭素質電極と金属リチウムとを短絡することにより該炭素質電極へリチウムイオンが電気化学的に吸蔵される。他のリチウムイオン吸蔵方法として、該炭素質電極にリチウム箔を張り付けた後、非水系電解液中に浸漬して加温する方法、炭素質電極へリチウム-アルミニウム合金粉末またはリチウム粉末を添加した後、成型する等があるが、前述の、炭素質電極へ電気化学的にリチウムイオンを吸蔵させる方法が、他の方法と比べて、リチウムイオンを炭素質へ短時間で吸蔵させることができ、かつ、吸蔵量を任意に制御できることから好ましい。電気二重層キャパシターの負極電位が、充放電時に、 $0.05\text{V}\sim 0.20\text{V}$  (対 $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) で進行しかつ電位変化が平坦であると、高い耐電圧が安定して得られて好ましい。従って、キャパシターの充放電時に、卑な電位かつ平坦な電位変化を示すように、リチウムイオンを炭素質電極へ吸蔵させる必要がある。負極が吸蔵できるリチウムイオン量は、 $0.001\text{A}/\text{cm}^2$  以下の電流密度で放電充電した時の積算電気量 [クーロン] に相当する。

【0023】本発明の負極に用いる炭素質物質の単位重量当たりのリチウムイオンの吸蔵量を  $a$  [クーロン/g]、該炭素質物質の単位重量当たりの金属リチウムの析出が起こらない最大のリチウムイオンの吸蔵量を  $b$  [クーロン/g]、正極の単極の静電容量 [F] と充放電後の電位差 [V] の積である電気量を  $c$  [クーロン]、負極の電極体中に予め吸蔵したリチウムイオン量を  $d$  [クーロン] としたとき、比率  $a/b$  は、 $0.20$  以上  $0.99$  以下、比率  $c/d$  は、 $0.10$  以上  $0.70$  以下が好ましい。比率  $a/b$  が  $0.20$  未満では、充放電時の負極の電位変化が不安定となり電気二重層キャパシターの耐電圧が安定しない場合があり、好ましくない。また、比率  $c/d$  が  $0.10$  未満では、電気二重層キャパシターのエネルギー密度が小さくなり好ましくなく、 $0.70$  より大きいと急速充放電が困難となりサイクル特性が低下して好ましくない。

【0024】

【実施例】以下、本発明を具体的な実施例で説明するが、本発明は以下の実施例により限定されない。

【実施例1】KOH賦活処理して得られたフェノール樹脂系活性炭粉末 (比表面積  $1920\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒子

径  $8\ \mu\text{m}$ ) 80重量%、アセチレンブラック10重量%、ポリテトラフルオロエチレン10重量%からなる混合物を混練した後、 $50\text{kgf}/\text{cm}^2$  の圧力で加圧成型して直径10mm、厚さ0.5mmの円盤状の成型体を得た。この成型体を0.1torr以下の真空中、 $300^\circ\text{C}$ で3時間乾燥し、正極の電極体とし、これをステンレス316L製コインセルの内底の中心部に接着した。次に、厚さ0.1mmの金属リチウムのシートを直径10mmの円形に打ち抜いてこれを負極とした。作製した正極と負極の間にポリエチレン製セパレータを挟み込んで、両極を対向させた後、1.2モル/リットルの濃度のLiBF<sub>4</sub>を含むエチレンカーボネートとプロピレンカーボネート (容積比7:3) の溶液を両極中に含浸した。その後、ポリプロピレン製の絶縁ガasketとステンレス304製のコインセルの上蓋を用いて、コインセルをかしめ封口した。得たコインセルの正極と負極をリード線で10分間接続して短絡させた。その後、正極 (活性炭電極) と負極 (金属リチウム) との間に電圧計を接続して測定した。正極の自然電位は2.11V (対 $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) であった。得た電気二重層キャパシターに、室温下で4.3Vの電圧を1時間印加した後、1.16mAの定電流で2.10Vまで放電して求めた静電容量は3.68Fであり、エネルギー密度は8.9Jであった。以下の実施例及び比較例において、正極の単極の静電容量 [F] と充放電後の電位差 [V] の積である電気量  $c$  [クーロン] の算出に用いる、正極の単極容量を3.68[F] とする。図1において、1はステンレス製容器のケース、2は正極、3はガasket、4はセパレータ、5は負極、6はステンレス容器の上蓋である。

【0025】

【実施例2】コインセルの正極と負極をリード線で1時間間接続して短絡させた以外は、実施例1と同様な電気二重層キャパシターを構成した。正極の自然電位は1.62V (対 $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) であった。得た電気二重層キャパシターに、室温下で4.3Vの電圧を1時間印加した後、1.16mAの定電流で1.60Vまで放電して求めた静電容量は3.40Fであり、エネルギー密度は12.4Jであった。

【0026】

【実施例3】負極に、リチウムイオンを吸蔵させた人造黒鉛を主体とする電極を用いたことと、正極-負極間の短絡を行わないこと以外は、実施例1と同様な電気二重層キャパシターを構成した。以下に、負極の作製方法について述べる。負極の主材料として、単位重量当たりの金属リチウムの析出が起こらない最大のリチウムイオンの吸蔵量が約1300 [クーロン/g] である人造黒鉛粉 (TIMCAL社製SFG-15、純度99.9%、平均粒径  $6\ \mu\text{m}$ ) 90重量%にポリフッ化ビニリデン10重量%からなる混合物に対し、N-メチルピロリドンに3倍重量添加した後、これを乳鉢中で十分に混練して得

たスラリーを、ステンレス316Lの箔上に塗布した。これを、150℃で2時間乾燥した後、アルゴン雰囲気グローブボックスへ移し、該塗布膜を直径13mmの円盤に打ち抜いた。ステンレス箔の厚さを除いた黒鉛塗布膜の厚さは約100  $\mu\text{m}$ であり、該黒鉛塗布膜円盤中の人造黒鉛粉末の重量は17mgであった。グローブボックス中で、黒鉛塗布膜円盤と直径13mmで厚さ約0.5mmの金属リチウムの間にポリエチレン製のセパレータを挟み込んで対向させた後、黒鉛塗布膜円盤と金属リチウムの外側に集電体としてステンレス板を圧着した。さらに、集電体、セパレータ、正負極の電極がよく接触するように、一番外側から2枚の厚さ5mmの4個のボルト孔を有するテフロン板で挟み込んで、オープンセルを組み立てた。このオープンセルに1.2モル/リットルの濃度のLiBF<sub>4</sub>を含むエチレンカーボネートとプロピレンカーボネート（容積比7:3）の溶液を含浸した。次に、黒鉛塗布膜電極を負極、リチウム箔電極を正極として、0.66mAの定電流を7.5時間通電した。通電後の黒鉛塗布膜電極の電位は、0.05V（対Li/Li<sup>+</sup>）であった。比率b/aは、0.81であった。通電後、オープンセルを分解して、黒鉛塗布膜円盤を集電体から取り外した。

【0027】次に、請求項1と全く同様に作製した正極の自然電位を2.10Vとしたコインセルを、アルゴン雰囲気下のグローブボックス中で分解して、活性炭電極のみ取り出した。取り出した活性炭電極をステンレス316L製のコインセルの内底に設置し、前述の黒鉛塗布円盤電極の間にポリエチレン製セパレータを挟み込んで両極を対向させた後、1.2モル/リットルの濃度のLiBF<sub>4</sub>を含むエチレンカーボネートとプロピレンカーボネート（容積比7:3）の溶液を両極中に含浸した。その後、ポリプロピレン製の絶縁ガasketとステンレス304製のコインセルの上蓋を用いて、コインセルをかしめ封口した。得た電気二重層キャパシターに、室温下で4.3Vの電圧を1時間印加した後、1.16mAの定電流で2.10Vまで放電して求めた静電容量は3.71Fであり、エネルギー密度は9.0Jであった。また、比率c/dは、0.46であった。次に、電圧印加条件下での電気二重層キャパシターの長期信頼性を評価するため、このキャパシターを45℃の恒温槽中で、4.3Vの電圧を500時間印加した後のエネルギー密度の変化率は-35%であった。

#### 【0028】

【実施例4】室温下で4.0Vの電圧を1時間印加した以外は、実施例3と同様な電気二重層キャパシターを構成した。1.16mAの定電流で2.10Vまで放電して求めた静電容量は3.74Fであり、エネルギー密度は6.8Jであった。また、比率c/dは、0.40であった。45℃の恒温槽中で、4.0Vの電圧を500時間印加した後のエネルギー密度の変化率は-15%であった。

#### 【0029】

【比較例1】実施例1において、コインセルの正極と負極との短絡による正極の自然電位の調節を行わないこと以外は、実施例1と同様な電気二重層キャパシターを構成した。正極の自然電位は3.05V（対Li/Li<sup>+</sup>）であった。得た電気二重層キャパシターに、室温下で4.3Vの電圧を1時間印加した後、1.16mAの定電流で3.00Vまで放電して求めた静電容量は3.60Fであり、エネルギー密度は3.0Jであった。45℃の恒温槽中で、4.3Vの電圧を500時間印加した後のエネルギー密度の変化率は-40%であった。

#### 【0030】

【比較例2】実施例3において、オープンセル中での黒鉛塗布膜電極へのリチウムイオンの吸蔵処理を行わなかった（比率a/bは、0）以外は、実施例3と同様な電気二重層キャパシターを構成した。この電気二重層キャパシターに室温下で4.0Vの電圧を印加したが、約5分後に電圧が低下しはじめ、一定電圧を保持することができなかった。そこで、同様な電気二重層キャパシターを作製して、室温下で、3.8Vを印加したが、一定電圧を保持することができなかった。これは電解液の分解が生じたためと考えられる。コインセルもふくれていた。

#### 【0031】

【比較例3】比較例2と同様な電気二重層キャパシターを作製し、室温下で3.5Vの電圧を1時間印加した後、1.16mAの定電流で2.10Vまで放電して求めた静電容量は1.69Fであり、エネルギー密度は1.7Jであった。

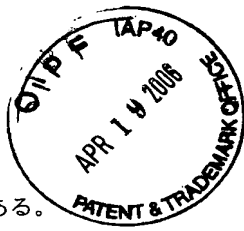
【比較例4】KOH賦活処理して得られたフェノール樹脂系活性炭粉末（比表面積1920m<sup>2</sup>/g、平均粒子径8  $\mu\text{m}$ ）を請求項1で示した正極電極の成型法と同様に、活性炭成型体を2枚作製し、これを0.110rr以下の真空中、300℃で3時間乾燥した。得た2枚の成型体を正負極の電極とし、及び1.0モル/リットル濃度のテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレータのプロピレンカーボネート溶液を両極に含浸して、請求項1と同様なコインセルを組み立てた。得た電気二重層キャパシターに、室温下で、2.8Vの電圧を1時間印加した後、1.16mAの定電流で0.5Vまで放電して求めた静電容量は1.78Fであり、エネルギー密度は4.7Jであった。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例で用いたコイン型セルの説明図である。

#### 【符号の説明】

- 1 ステンレス製容器のケース
- 2 正極
- 3 ガasket
- 4 セパレータ
- 5 負極



(8)

特開平11-297578

14

13  
6    ステンレス容器の上蓋である。

\*

【図1\*

